

PCT/JP 2004/014765

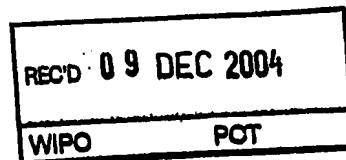
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年 1 0 月    3 日  
Date of Application:



出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 3 4 6 0 1 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 3 4 6 0 1 3 ]

出 願 人      独立行政法人物質・材料研究機構  
Applicant(s):

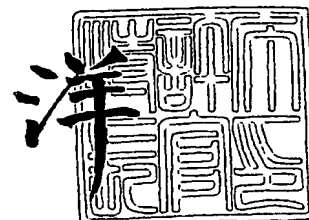
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Rest Available Copy

2 0 0 4 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 9 8 9 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-136  
【提出日】 平成15年10月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研  
    究機構内  
    【氏名】 広崎 尚登  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301023238  
    【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
    【代表者】 岸 輝雄  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

一般式  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素 (M) を発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

## 【請求項2】

該光学活性元素 (M) が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とする、請求項1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項3】

一般式  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  (ただし、 $0 < x \leq 4$ ) で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素 (M) を発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

## 【請求項4】

該光学活性元素 (M) が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とする、請求項3項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項5】

x を、 $0 < x \leq 2$  に設定した請求項4項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項6】

少なくともCeを含有することを特徴とする請求項1項ないし5項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項7】

少なくともTbを含有することを特徴とする請求項1項ないし6項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項8】

M、La、Si、Al、N、Oの元素 (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる1種または2種以上の元素) を含有し、組成式  $\text{M}_a\text{La}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$  (式中、 $a + b = 3$  とする) で示され、次の式

$$0.00001 \leq a \leq 2.5 \dots\dots\dots (i)$$

$$4 \leq c \leq 10 \dots\dots\dots (ii)$$

$$0 \leq d \leq 4 \dots\dots\dots (iii)$$

$$7 \leq e \leq 14 \dots\dots\dots (ix)$$

$$2 \leq f \leq 8 \dots\dots\dots (v)$$

以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

## 【請求項9】

dの値を、 $d = 0$  に設定した、請求項8項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項10】

c、e、fの値を、 $c = 8$ 、 $e = 11$ 、 $f = 4$  に設定したことを特徴とした、請求項8項ないし9項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項11】

M成分として、Ceを選定したことを特徴とした、請求項8項ないし10項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項12】

M成分として、Tbを選定したことを特徴とした、請求項8項ないし10項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

## 【請求項13】

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  結晶相あるいは  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  (ただし、 $0 < x \leq 4$ ) 結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  結晶相あるいは  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  結晶相の含有量が50質量%以上と

なるよう設定したことを特徴とする、請求項 1 項ないし 12 項のいずれか 1 項に記載の酸  
窒化物蛍光体。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】酸窒化物蛍光体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般式  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  で示される結晶相あるいは  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  (ただし、 $0 < x \leq 4$ ) で示される結晶相を主体とするシリコン酸窒化物蛍光体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

蛍光体は、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、白色発光ダイオード (LED) などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある。蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。従って、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下するという問題があり、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体より輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

## 【0003】

このサイアロン蛍光体の製造方法としては、例えば、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム (AlN)、酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を所定のモル比となるように混合し、1気圧 (0.1 MPa) の窒素中において1700℃の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造することがこの出願前に提案されている (例えば、特許文献1参照)。この手法で得られるEuイオンを付活した $\alpha$ サイアロンは、450から500 nmの青色光で励起されて550から600 nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。しかしながら、紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、黄色だけでなく420 nmから470 nmの青色や500 nmから550 nmの緑色に発光する蛍光体も求められていた。

【特許文献1】特開2002-363554号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より多彩な波長の発光特性を有する酸窒化物蛍光体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、光学活性元素 (M)、La、Si、Al、N、Oの元素 (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素) を含有する蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲および結晶相を有するものは、450 nm前後の青色および540 nm前後の緑色の発光を有する蛍光体となることを見出した。すなわち、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  結晶相あるいは  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  (ただし、 $0 < x \leq 4$ ) 結晶相中に、M (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素) を発光中心として添加した結晶は青や緑の発光を有する蛍光体となることを見出したものである。

## 【0006】

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  結晶相は、 $\text{La}_2\text{O}_3-2\text{Si}_3\text{N}_4$  組成に近い組成物を高温に焼成すると生成する結晶であり、M. Mitomoらによって合成およびX線回折による結晶の指数付けがなされており、その詳細は、この出願前すでに学術文献等に詳しく報告されて

いる（非特許文献1参照）。

【0007】

その後、この結晶の正確な組成が $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ であることがR. K. Harrisらによって提案されており、この出願前に係る学術文献（非特許文献2参照）においてその詳細が詳しく報告されている（非特許文献2参照）。

【0008】

また、 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶にAlとOを含有した固溶体であり、Jekabs Grinsらによって合成および構造解析がなされており、これについてもその詳細は、この出願前の学術文献（非特許文献3参照）等に詳しく報告されている。

【非特許文献1】M. Mitomo ほか3名 “Journal of Materials Science” 1982年、17巻、2359から2364ページ

【非特許文献2】R. K. Harris ほか2名 “Chemical Materials” 1992年、4巻、260から267ページ

【非特許文献3】Jekabs Grins ほか3名 “Journal of Materials Chemistry” 2001年、11巻、2358～2362ページ 何れにしても、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶や $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相自体は、窒化ケイ素の焼結研究過程において確認された経緯からも、耐熱特性についての研究報告が主で、蛍光体として使用することについてはこれまで検討されたことはなかった。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶や $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相が、紫外線および可視光で励起され高い輝度の赤色発光を有する蛍光体として使用し得ることについては、本発明者らにおいて初めて見いだしたものである。そしてこの知見を、本発明者らは、さらに発展させ、鋭意研究した結果、以下（1）～（13）に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で輝度特性に優れた特有な発光現象があることを知見したものである。本発明は、前記した知見に基づく一連の研究の結果なされたものであって、これによって高輝度発光する酸窒化物蛍光体を提供することに成功したものである。すなわち、その構成は、以下のとおりである。（1）一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素（M）が発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。（2）該光学活性元素（M）が、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とした、前記（1）項に記載の酸窒化物蛍光体。（3）一般式 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ （ただし、 $0 < x \leq 4$ ）で示される結晶相を主成分として含有し、これに光学活性元素（M）が発光中心成分として含有していることを特徴とする酸窒化物蛍光体。（4）該光学活性元素（M）がMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素から成ることを特徴とした、前記（3）項に記載の酸窒化物蛍光体。（5）xを $0 < x \leq 2$ の範囲に設定したことを特徴とする前記（4）項に記載の酸窒化物蛍光体。（6）該光学活性元素（M）として少なくともCeを含有することを特徴とする前記（1）項ないし（5）項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。（7）少なくともTbを含有することを特徴とする前記（1）項ないし（6）項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。（8）光学活性元素（M）、La、Si、Al、N、Oからなる元素（ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素）を含有し、組成式 $\text{MaLa}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$ （式中、 $a+b=3$ とする）で示され、 $0.00001 \leq a \leq 2.5$  (i)  $4 \leq c \leq 10$  (ii)  $0 \leq d \leq 4$  (iii)  $7 \leq e \leq 14$  (iv)  $2 \leq f \leq 8$  (v) 以上の条件を全て満たす組成であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。（9）dの値を、 $d=0$ に設定したことを特徴とする前

記(8)項に記載の酸窒化物蛍光体。(10)c、e、fの値をそれぞれ $c=8$ 、 $e=11$ かつ $f=4$ に設定したことを特徴とする前記(8)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。(11)M成分としてCeを選定したことを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。(12)該光学活性元素(M)としてTbを選定したことを特徴とする前記(8)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。(13) $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶相あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$ )結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶相あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相の含有量が50質量%以上であることを特徴とする前記(1)項ないし(12)項のいずれか1項に記載の酸窒化物蛍光体。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明によって提供される前記特有な構成が講じられてなる酸窒化物蛍光体は、基本となる結晶と光学活性元素Mとから構成されているが、Mを含まない、単に基本となる結晶(母体結晶と呼ぶ)だけでは、発光することはない。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$ )で示される基本結晶相中に、光学活性成分(M)が該結晶の一部成分と置換して固溶した構造、あるいは該結晶空間内に侵入して固溶した構造のいずれかの状態となったときに蛍光を発する特性が顕出するものである。ここに、その基本となる結晶(母体結晶)は、(i)励起光を吸収してMに対してエネルギーを伝達し、(ii)Mの周りの電子状態を変化させて発光色や発光強度に影響を与えるものである。蛍光体は、この両者が協同して発光するもので、その発光特性は、母体結晶と付活元素との組み合わせによって決定され、支配される。本発明の蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないという特性があり、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規性のある有用な材料を提供したもので、その意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与するものと期待される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明の蛍光体は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ あるいは $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ (ただし、 $0 < x \leq 4$ )で示される結晶相、あるいはこれらの結晶相の固溶体を主成分として含んでなるものである。本発明では、蛍光発光の点からは、その酸窒化物蛍光体の構成成分たる $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。

##### 【0011】

この場合、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有量が少なくとも50質量%以上である。さらに、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶と同一の結晶構造を持つ固溶体を主成分としてもよい。固溶体としては、Laの一部をMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどの金属で置き換えたもの、Siの一部をAlなどで置き換えたもの、Nの一部を酸素で置き換えたものなどを挙げることができる。 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相はSiの一部をAlにNの一部をOに置き換えたものである。固溶量を示すパラメータであるx値は、 $0 < x \leq 4$ で安定な $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相が生成し、特に $0 < x \leq 2$ において高い輝度を持つ蛍光体を得られる。さらに、これらの元素の置換は1種だけでなく2種以上の元素を同時に置換したものも含まれる。

##### 【0012】

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相を母体結晶とし、M元素(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、

Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)を $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 母体に固溶させることによって、これらの元素が発光中心として働き、蛍光特性を発現する。Mの元素の中で特にCeは青色、Tbは緑色の発光特性に優れる。

#### 【0013】

本発明では $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の結晶あるいはその固溶体であれば組成の種類を特に規定しないが、次の組成で $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体が得られる。

#### 【0014】

M、La、Si、Al、N、Oの元素(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の元素)を含有し、その組成は組成式 $\text{M}_a\text{La}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e\text{O}_f$ (式中、 $a+b=3$ とする)で示される。組成式とはその物質を構成する原子数の比であり、a、b、c、d、e、fに任意の数をかけた物も同一の組成である。従って、本発明では $a+b=3$ となるようにa、b、c、d、e、fを計算し直したのに対して以下の条件を決める。

#### 【0015】

本発明では、a、c、d、e、fの値は、

- $0.00001 \leq a \leq 2.5 \dots\dots\dots (i)$
- $4 \leq c \leq 10 \dots\dots\dots (ii)$
- $0 \leq d \leq 4 \dots\dots\dots (iii)$
- $7 \leq e \leq 14 \dots\dots\dots (iv)$
- $2 \leq f \leq 8 \dots\dots\dots (v)$

の条件を全て満たす値から選ばれる。

#### 【0016】

ここに、aは発光中心となる元素の添加量、c、d、e、fは、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 組成からのずれを表している。

#### 【0017】

aは発光中心となる元素Mの添加量を表し、蛍光体中のMと(M+La)の原子数の比 $M/(M+La)$ に3をかけた数値が0.00001以上2.5以下となるようにするのがよい。3×M/(M+La)値が0.00001より小さいと発光中心となるMの数が少ないため発光輝度が低下する。3×M/(M+La)比が2.5より大きいとMイオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下する。

#### 【0018】

c値はSiの含有量であり、 $4 \leq c \leq 10$ で示される量である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶の場合好ましくは $c=8$ がよい。 $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $c=8-d$ の値がよい。c値がこの値の範囲外では安定な $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶相が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0019】

d値はAlの含有量であり、 $0 \leq d \leq 4$ で示される量である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶の場合好ましくは $d=0$ がよい。 $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $0 < d \leq 2$ の値がよい。d値がこの値の範囲外では安定な $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0020】

e値はNの含有量であり、 $7 \leq e \leq 14$ で示される量である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶の場合好ましくは $e=11$ がよい。 $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶の場合は好ましくは $e=11-d$ の値がよい。e値がこの値の範囲外では安定な $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ または $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0021】

f値はOの含有量であり、 $2 \leq f \leq 8$ で示される量である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 結晶の場合好ましくは $f=4$ がよい。 $\text{La}_{3-x}\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 結晶の場合は好ましく



は  $f = 4 + d$  の値がよい。f 値がこの値の範囲外では安定な  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相が生成しないため発光強度が低下する。

#### 【0022】

本発明の蛍光体は、組成により励起スペクトルと蛍光スペクトルが異なり、これを適宜選択組み合わせることによって、さまざまな発光スペクトルを有してなるものに設定することができる。その態様は、用途に基づいて必要とされるスペクトルに設定すればよい。なかでも、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  相に  $E_u$  を  $0.0001 \leq 3 \times C_e / (C_e + L_a) \leq 2.5$  となる組成で添加したものは、450 nm 前後の青色領域で高い発光特性を示す。また、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  相に  $T_b$  を  $0.0001 \leq 3 \times T_b / (T_b + L_a) \leq 2.5$  となる組成で添加したものは、540 nm 前後の緑色領域で高い発光特性を示す。

#### 【0023】

本発明では、結晶相として  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相の単相から構成されることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相の含有量が少なくとも50質量%以上である。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相の含有量の割合はX線回折測定を行い、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  または  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  相とそれ以外の結晶相のそれぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

#### 【0024】

本発明の製造方法により得られる酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロンや酸酸窒化物蛍光体より高い波長での発光を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有する酸窒化物蛍光体である。

#### 【実施例】

##### 【0025】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

##### 【0026】

実施例1；

原料粉末は、平均粒径0.5  $\mu\text{m}$ 、酸素含有量0.93重量%、 $\alpha$ 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、純度99.9%の酸化ランタン粉末、純度99.9%の酸化セリウム粉末を用いた。

##### 【0027】

組成式  $\text{Ce}_{0.57}\text{La}_{2.43}\text{Si}_9\text{N}_{12}\text{O}_{4.5}$  で示される化合物（表1に原料粉末の混合組成、表2に組成パラメータを示す）を得るべく、窒化ケイ素粉末と酸化ランタン粉末と酸化セリウム粉末とを、各々46.01重量%、43.27重量%、10.72重量%となるように秤量し、ヘキサンを添加したボールミル混合により2時間混合を行った後に、ロータリーエバポレータにより乾燥した。得られた混合物を、金型を用いて20 MPaの圧力を加えて成形し、直径12 mm、厚さ5 mmの成形体とした。

##### 【0028】

この成形体を窒化ホウ素製のるつぼに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1 MPaとし、毎時500℃で1750℃まで昇温し、1750℃で4時間保持して行った。焼成後、得られた焼結体の構成結晶を以下のような手順によって同定した結果、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  相であると判定された。まず、合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉碎し、CuのK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャ

ートは非特許文献1で報告されているX線回折結果と同じパターンを示し、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 相であると判定された。この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、青色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトル(図1)を蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は371nmに励起スペクトルのピークがあり371nmの紫外光励起による発光スペクトルにおいて、424nmの青色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、1239カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内でしか比較できない。

【0029】

【表1】

原料粉末の混合組成(単位:質量%)

	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlN}$	$\text{LaN}$
実施例1	46.01	43.27	10.72	0	0	0	0	0
実施例2	45.59	42.87	0	0	11.54	0	0	0
実施例3	45.9	43.16	0	10.94	0	0	0	0
実施例4	46.26	53.17	0.57	0	0	0	0	0
実施例5	46.13	48.21	5.66	0	0	0	0	0
実施例6	45.58	26.46	27.96	0	0	0	0	0
実施例7	45.18	10.49	44.33	0	0	0	0	0
実施例8	43.28	40.2	10.62	0	0	0	0	5.9
実施例9	37.81	45.15	11.93	0	0	1.96	3.16	0
実施例10	37.42	44.69	0	0	12.82	1.94	3.12	0

【0030】

【表2】

設計組成のパラメーター

	パラメーター					
	a	b	c	d	e	f
実施例1	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例2	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例3	0.57	2.43	9	0	12	4.5
実施例4	0.03	2.97	9	0	12	4.5
実施例5	0.3	2.7	9	0	12	4.5
実施例6	1.5	1.5	9	0	12	4.5
実施例7	2.4	0.6	9	0	12	4.5
実施例8	0.533	2.467	8	0	11	4
実施例9	0.6	2.4	7	1	10	5
実施例10	0.6	2.4	7	1	10	5

【0031】

実施例2~10;

原料粉末は、実施例1と同じ窒化ケイ素粉末、酸化ランタン粉末、酸化セリウム粉末の他に、純度99.9%の酸化ユーロピウム粉末、純度99.9%の酸化テルビウム粉末、純度99.99%の酸化アルミニウム粉末、純度99.9%の窒化ランタン粉末を用いた。表1、表2に示す組成の他は実施例1と同様の手法で酸窒化物粉末を作成した。合成した粉末を粉碎してX線回折測定を行ったところ、実施例2から8では、すべての組成でL

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 相であることが確認された。実施例 9 と 10 では、 $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$ 相であることが確認された。さらに、表 3 の実施例 2 ~ 10 に示すように紫外線で励起されて可視光を発光する輝度が高い蛍光体が得られた。特に、Ce を添加した物は、優れた青色蛍光体、Tb を添加した物は優れた緑色蛍光体が得られた。

【0032】

【表 3】

蛍光測定の実験および発光スペクトルのピークと波長と強度

	発 光		励 起	
	波長	強度	波長	強度
	nm	任意単位	nm	任意単位
実施例 1	424	1239	371	1242
実施例 2	542	1124	256	1122
実施例 3	501	32	428	33
実施例 4	425	809	370	790
実施例 5	431	1421	372	1415
実施例 6	433	1720	372	1733
実施例 7	435	1056	374	1049
実施例 8	436	2013	372	2002
実施例 9	430	1884	365	1887
実施例 10	545	1911	258	1881

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明によって提供された酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の材料劣化や、蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において大いに利用されることが期待される。

【図面の簡単な説明】

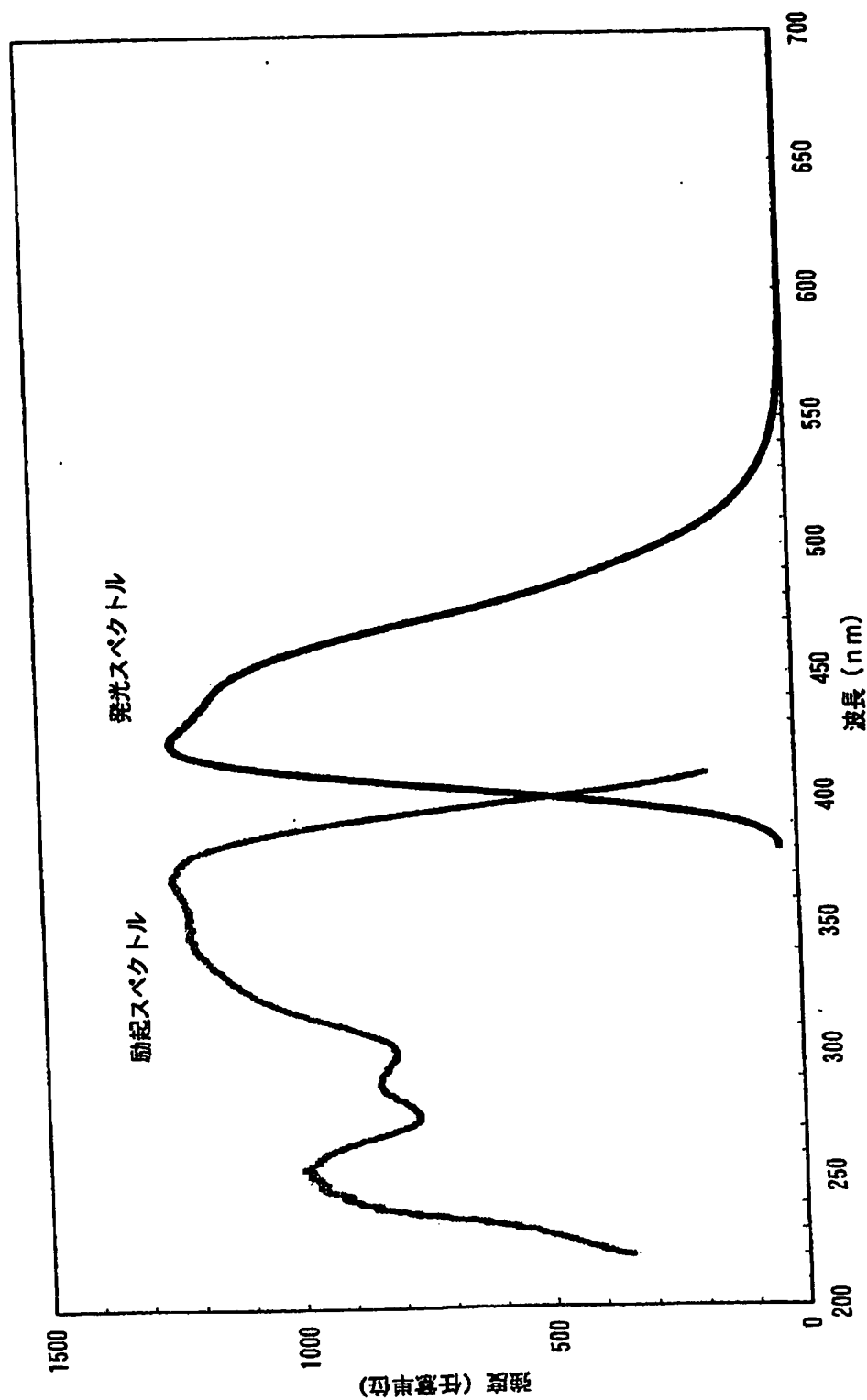
【0034】

【図 1】 酸窒化物の（実施例 1）の励起・発光スペクトル

【図 2】 酸窒化物の（実施例 2）の励起・発光スペクトル

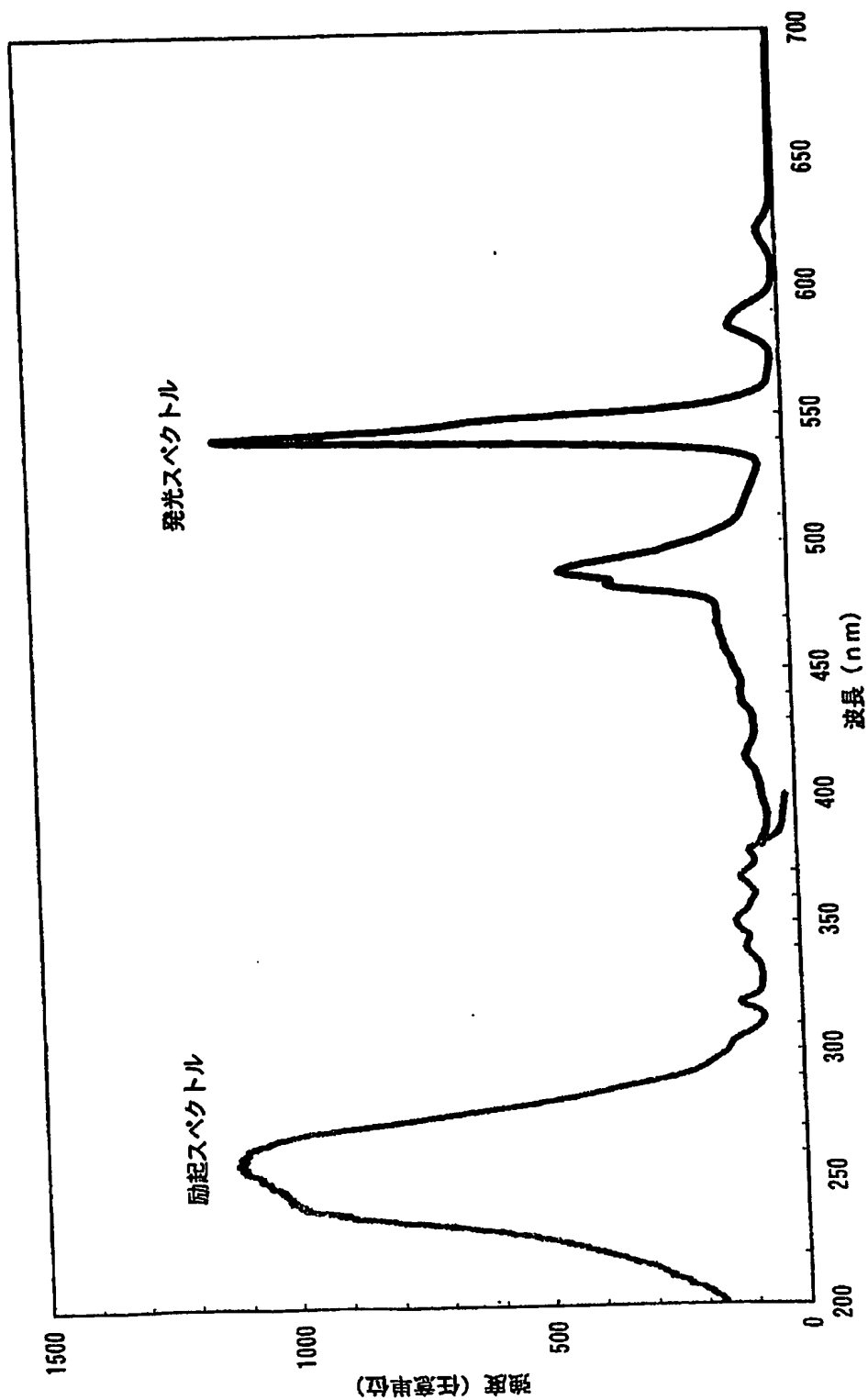
【書類名】 図面  
【図 1】

実施例 1 の蛍光スペクトル



【図 2】

実施例 2 の蛍光スペクトル



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 従来、Euイオン等希土類を付活したサイアロン蛍光体は、青色光で励起されて黄色の光を発する蛍光体が知られているが、本発明は、従来よりも多彩な波長の発光特性を有する酸窒化物蛍光体を提供する。

【解決手段】 一般式  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$  で示される結晶相あるいは一般式  $\text{La}_3\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{N}_{11-x}\text{O}_{4+x}$  (ただし、 $0 < x \leq 4$ ) で示される結晶相を主成分として含有し、これに Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素から成る光学活性元素 (M) を発光中心成分として添加、含有せしめたことによって、解決する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 4 6 0 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**